

# PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR, ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT

**Patent number:** JP10182634  
**Publication date:** 1998-07-07  
**Inventor:** TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU  
**Applicant:** NIPPON KAYAKU CO LTD  
**Classification:**  
 - International: C07D335/16; C08F8/50; C08G59/68; C09K3/00  
 - european:  
**Application number:** JP19960355878 19961225  
**Priority number(s):**

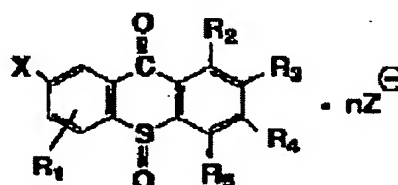
Also published as:

 JP10182634 (

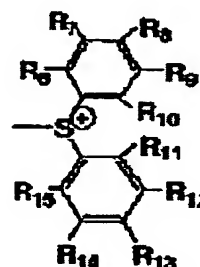
## Abstract of JP10182634

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a sulfonium salt useful as a photopolymerization initiator able to give excellent storage stability, compatibility and curability, to an energy ray-curable composition, and also able to reduce the odor of the composition after curing by introducing a thioxanthone sulfoxide structure into the molecule.

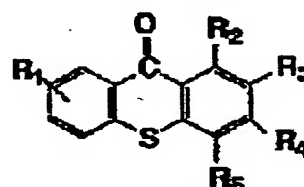
**SOLUTION:** This sulfonium salt useful as an photopolymerization initiator, which is a sulfonium salt having a thioxanthone sulfoxide structure in its molecule, for example, a compound of formula I [X is a group of formula II (R<sub>6</sub>-R<sub>15</sub> are each H, a halogen, nitro, etc.); R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> are each H, OH, a 1-15C aliphatic group, etc.; Z is a group of formula of MQp (M is P, B, Sb, etc.; Q is a halogen; (p) is 4-6); (n) is 1 or 2], particularly for example, (2,4-diethylthioxnanthone-10-sulfoxide-7-yl)bis(4-fluorophenyl)sulfonium hexafluoroantimonate, is obtained by a condensation reaction of a compound of formula III with a corresponding (substituted) diphenylsulfoxide compound, and making an alkali metal salt of Z act on the resultant liquid.



I



II



III

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182634

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 7 D 335/16

C 0 7 D 335/16

C 0 8 F 8/50

C 0 8 F 8/50

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

U

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-355878

(22) 出願日

平成8年(1996)12月25日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤、これを含有するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 顔料系で特に硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規な光カチオン重合開始剤、これを含むエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

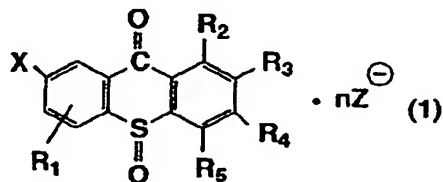
【解決手段】 カチオン重合性物質 (A) と特定の構造を有するスルホニウム塩である光重合開始剤 (B) を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内にチオキサントンスルホキシド構造を有するスルホニウム塩

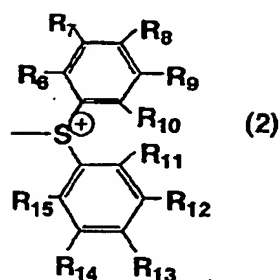
【請求項2】以下の一般式(1)

【化1】



(式中、Xは式(2)で示される基

【化2】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有しても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基のいずれかから選択された基である。)

R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、フェニル基、及び式(2)で示される基から選択された基であり、Zは、式(3)、式(4)または式(5)

MQp (3)

MQp-1 (OH) (4)

BYa Rb (5)

(式中、Mは、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4～6の整数であり、Bはホウ素原子、a及びbは0～4の範囲で整数であり、ここでa+bは4であり、Yは、aが0～3である場合にはハロゲン原子(塩素又は弗素)を表わし、またaが0～2である場合にはOH基を表わすこともできる。Rは、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、CN等のような少なくとも1個の電子吸引基で置換されたフェニル基又は少なくとも2個のハロゲン原子(特に弗素)で置換されたフェニル基を表す。)、nは1又は2の整数である。)で表される請求項1記載のスルホニウム塩。

【請求項3】請求項1及び2記載のスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)

【請求項4】カチオン重合性物質(A)と請求項3記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項5】請求項4記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な特定の構造を有するスルホニウム塩、それからなる光重合開始剤、これを含有するエネルギー線の照射により硬化が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかしこれらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂は、物的には優れた材料であるが光重合させることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合を導入した材料が主に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光によりエポキシ樹脂を硬化されるのに、例えば米国特許3794576号には感光性芳香族ジアゾニウム塩を光重合開始剤として使用し光照射により光重合開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂を重合する方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアゾニウム塩は光分解によりルイス酸と同時に窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が15μ以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適さない。更に、又、エポキシ樹脂との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性に問題があり、一液性の組成物とはいえない。上記のジアゾニウム塩系開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が特公昭52-14278号公報、特公昭52-14277号公報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報等に開示されている。しかしながら、これらの芳香族オニウム塩を含有する組成物は、ジアゾニウム塩に比較し硬化性が乏しいという欠点を有し、又芳香族スルホニウム塩の場合は、硬化物の臭気が問題となっていた。かかる欠点を克服すべく、特開昭56-55420号公報等に、特定の基を有する芳香族スルホニウム塩が提案されている。しかし、上記の欠点は、いくらか解消されるものの十分ではない。又、顔料系での硬化は、不十分であり、提案もなされていない。更には、光重合組成物の使用される分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新

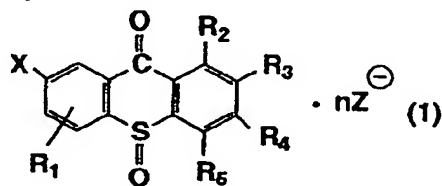
規な光重合開始剤、それを含有する組成物の提供は重要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規な光重合開始剤を開発し、これを用いた組成物は、保存安定性、相容性、硬化性に優れ、特に顔料系での硬化性に優れ、その硬化物は臭気が少ないエネルギー線硬化性組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、(1)分子内にチオキサントンスルホキシド構造を有するスルホニウム塩、(2)以下の一般式(1)

【0005】

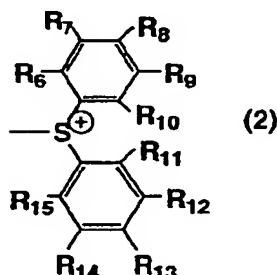
【化3】



【0006】(式中、Xは式(2)で示される基

【0007】

【化4】



【0008】(式中、R<sub>6</sub>～R<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、(3)(1)及び(2)項記載のスルホニウム塩からなる光重合開始剤、(4)カチオン重合性物質(A)と(3)項、記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(5)(4)項記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物に関する。

【0009】本発明で用いるカチオン重合性物質(A)としては、例えば、エポキシ樹脂、スチレン、ビニルエーテル等のカチオン重合性化合物、更にはスピロオルソエステル、ビスクロオルソエステル、スピロオルソカーボナートのような環状エーテル類が挙げられる。エポキシ樹脂としては、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシ単量体類、エビスルファイド単量体類等が挙げられる。ここで、芳香族エポキシ樹脂として例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキシサイド付加体のポリグリシジルエー

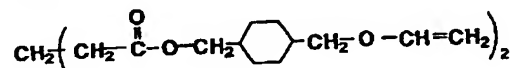
テルであって、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキシサイド(例えば、エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド等)付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類(例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等)、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。また、脂環式エポキシ樹脂として、具体的な例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スビロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノ-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EHPE-3150(ダイセル化学工業株式会社製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71℃)等が挙げられる。

【0010】更に脂肪族エポキシ樹脂の例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド)を付加することにより得られるポリエーテルポリオール(のポリグリシジルエーテル)が挙げられる。更にエポキシ単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0011】カチオン重合性ビニル化合物としては、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサ-1,4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、

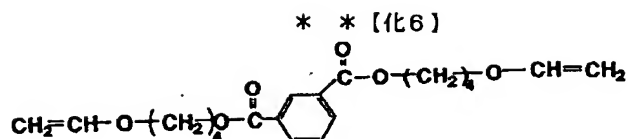
【0012】

【化5】



【0013】及び

【0014】



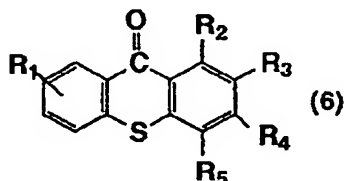
【0015】等が挙げられる。また、これらカチオン重合性有機材料は単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0016】本発明で用いる一般式(1)で表されるスルホニウム塩としては、例えば一般式(6)で表される

チオキサントン系化合物

【0017】

【化7】



【0018】(式中、 $R_1 \sim R_5$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$  の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有しても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基のいずれかから選択された基である。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法により合成されたスルホニウム塩を酸化剤(例えば、過酸化水素、ヨードソベンゼンシアセテート等)を用いて、適当な溶媒(例えば、酢酸、硫酸、エタノールあるいはプロピレンカーボネート等)中で酸化することにより得ることができる(以下 1)法という)。

【0019】1)法を具体的に説明すると式(6)で表されるチオキサントン系化合物(具体例としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジブチルチオキサントン、2-イソブチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-ブチルチオキサントン、1-メチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、3-メチルチオキサントン、1-メチル-4-クロロチオキサントン、2,4-ジメチル-1-クロロチオキサントン、2,3,4-トリメチルチオキサントン、1,3-ジメチル-4-クロロチオキサントン、3-ニトロチオキサントン、3-エトキシチオキサントン、2-イソブチル-4-メチルチオキサントン、2-メチル-4-ヘキシルチオキサントン、1-メチル-4-ドデシルチオキサントン、2-ブチル-4-メチルチオキサントン、1-オクチルチオキサントンカルボニルチオキサントン等)と置換または、非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジフルオロジフェニルスル

ホキシド、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド等)を公知の方法、例えば、脱水剤(例えば、五酸化リン、無水酢酸、濃硫酸等)と溶媒として、メタンスルホン酸やパーフルオロメタンスルホン酸等を用いて常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で縮合反応を行ない、次いで、これらの反応液を式(3)、式(4)又は式

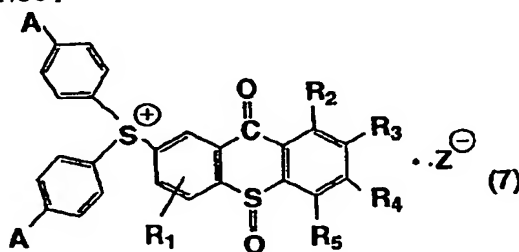
(5)をアニオン部分とするアルカリ金属塩(例えば、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSbF}_6\text{OH}$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KSbF}_6\text{OH}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_2$ 等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得る。次いで、このスルホニウム塩を前記、酸化剤等で酸化反応を行ない一般式(1)で表されるスルホニウム塩を得る。酸化反応温度は、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ で行われる。反応時間は、 $1 \sim 20$ 時が好ましい。

別法 2)法として、1)法で得られた一般式(1)で表されるスルホニウム塩の置換基を変換、導入する方法により合成することもできる。2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式

(7)

【0020】

【化8】



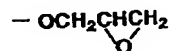
【0021】(式中、 $R_1 \sim R_5$  は、前記式(6)中の  $R_1 \sim R_5$  と同一で、Aはハロゲン原子、Zは前記式(3)、(4)または(5)で示される。)で示される化合物等を公知の方法、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又はポリアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,

7

4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等を室温～150℃で、必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば、

【0022】

【化9】



【0023】

【化10】

【0024】

【化11】



【0025】等の置換基に変換されたスルホニウム塩を得ることができる。一般式(1)で示される化合物の代表例としては次表1及び表2の化合物を挙げることもできるが、これに限定されるものではない。

【0026】

【表1】

\*

No.	$R_1 \sim R_5$	$Z^\ominus$	n	X
				$R_6 \sim R_{15}$
1	$R_1, R_2, R_4 = H$ $R_3, R_5 = C_2H_5$	$PF_6^\ominus$	1	$R_8, R_{13} = F$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$
2	$R_3 = -(CH_2)_7CH_3$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	$SbF_6^\ominus$	1	$R_6 \sim R_{15} = H$
3	$R_3 = -(CH_2)_7CH_3$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	$SbF_6^\ominus$	1	$R_8, R_{13} = -OCH_2-CH-CH_2$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$
4	$R_3 = X$ $R_5 = CH_3$ $R_1, R_2, R_4 = H$	$PF_6^\ominus$	2	$R_6 \sim R_{15} = H$
5	$R_3 = Cl$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	$PF_6^\ominus$	1	$R_8, R_{13} = OCH_3$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$
6	$R_2 = Cl$ $R_5 = OC_3H_7$ $R_1, R_3, R_4 = H$	$SbF_6^\ominus$	1	$R_6 \sim R_{15} = H$
7	$R_3 = -CH(CH_3)_2$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	$PF_6^\ominus$	1	$R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$ $R_8, R_{13} =$ $-OC_2H_4O-\overset{O}{\underset{  }{C}}-CH=CH_2$

【0027】

【表2】

No.	$R_1 \sim R_5$	$Z^{\ominus}$	n	X
				$R_6 \sim R_{15}$
8	$R_1, R_2, R_4 = H$ $R_3, R_5 = C_2H_5$	$(C_6F_5)_4^{\ominus}$	1	$R_8, R_{13} = F$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$
9	$R_3 = Cl$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	$(C_6F_5)_4^{\ominus}$	1	$R_8, R_{13} = -OCH_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{CH}}-CH_2$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12} = H$ $R_{14}, R_{15} = H$
10	$R_2 = Cl, R_5 = OC_3H_7$ $R_1, R_3, R_4 = H$	$F_2(C_6F_5)_2^{\ominus}$	1	$R_6 \sim R_{15} = H$

【００２８】本発明の硬化性組成物は、１００重量部のカチオン重合性物質（Ａ）に対して０．０１～２０重量部より好ましくは０．１～１０重量部の前記の式（１）で示されるスルホニウム塩（Ｂ）を必須の成分とするが適当な割合は、カチオン重合性物質とエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、温度、湿度、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。カチオン重合性物質へのスルホニウム塩の溶解を溶解を容易にするため、あらかじめスルホニウム塩を溶剤類（例えば、プロピレンカーボネート、カルピトール、カルピトールアセテート、ブチロラクトン等）に溶解し使用することができる。本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性物質及びスルホニウム塩を混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【００２９】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより０．１秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。適当なエネルギー線としては、スルホニウム塩またはスルホキシニウム塩の分触を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる２０００オングストローム～７０００オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、Ｘ線、放射線等の高エネルギー線を使用する。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常は０．１秒～１０秒程度で十分である。しかし比較的厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後０．１秒～数分後には、ほとんどの組成物のカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することにも場合によって好ましい。本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や、改質のための非反応性の樹脂や（メタ）アクリル酸エステル化合物（例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、

ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のオリゴマーや、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のモノマー等)を配合することができる。(メタ)アクリル酸エステル化合物を使用する場合には、光ラジカル重合開始剤(例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド等)を使用するのが好ましい。また例えば、電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオール、その他の可とう性ブレポリマーを混合することができる。

【0030】本発明の組成物は、用途により、不活性な顔料（例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レックレットC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。）、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、増感剤、促進剤、光安定剤等を混合して用いられる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

(式(1)で表されるスルホニウム塩の合成例)

実施例1

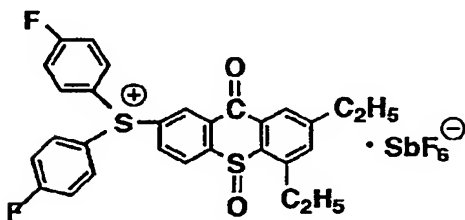
2, 4-ジエチルチオキサントン26.5部、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド23.8部、無水酢酸100部及びメタンスルホン酸398部を仕込み、80℃で攪拌しながら約8時間反応を行ない、次いで温水5000部で反応液を希釈し、不溶解物をろ過、除去\*10

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	46.89	46.98
水素	3.16	3.13
イオウ	8.60	8.65
アンチモン	16.35	16.42
フッ素	20.41	20.50

この製造方法に基づいて、構造式

【0032】

【化12】



【0033】のスルホニウム塩を得た。

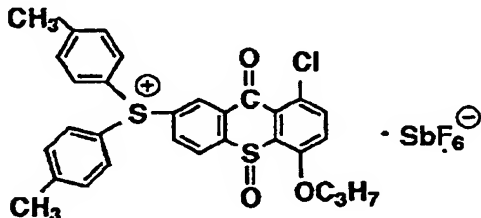
【0034】実施例2

下記、構造式の化合物75.3部

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	46.89	46.80
水素	3.45	3.40
イオウ	8.27	8.33
アンチモン	15.70	15.81
フッ素	14.75	14.80
塩素	4.63	4.60

この製造方法に基づいて、構造式

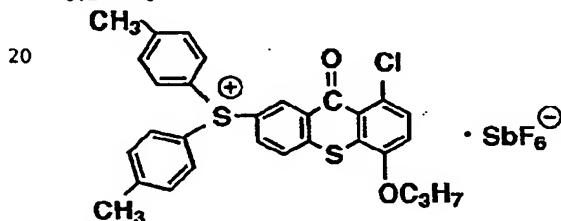
【化14】



\*し、この反応混合物にNaSbF<sub>6</sub>26.1部を添加し、析出した黄色の固体をろ過、水及びジエチルエーテルで十分に洗浄した。次いでこの黄色の固体72.5部、酢酸500部、タングステン酸ソーダ2水和物1部を入れ、40℃で35%過酸化水素11.5部を滴下し、さらに5時間反応させ、次いで、この反応液を水中に注ぎ、ろ過、乾燥して黄色の固体63部を得た。生成物の融点は120~128℃で元素分析値は、次のとおりであった。

※【0035】

【化13】



【0036】酢酸500部、ヨードソベンゼンジアセテート31部を入れて還流下に8時間反応させ、次いで、この反応液を水中に注ぎ、ろ過、乾燥して黄色の固体600部を得た。生成物の融点は140~154℃で元素分析値は、次のとおりであった。

※ 析値は、次のとおりであった。

【0037】のスルホニウム塩を得た。

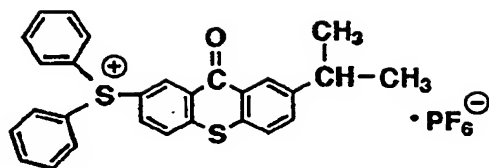
40 【0038】実施例3

下記、構造式の化合物を同様に酢酸溶媒

【0039】

【化15】





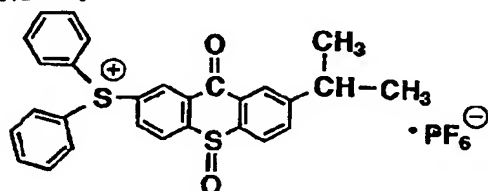
【0040】中でヨードソベンゼンジアセテートで酸化 \*℃で元素分析値は、次のとおりであった。  
し、黄色の固体を得た。生成物の融点は113~125℃

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	56.11	56.00
水素	3.89	3.86
イオウ	10.73	10.68
リン	5.20	5.16
フッ素	18.91	18.98

この製造方法に基づいて、構造式

【0041】

【化16】



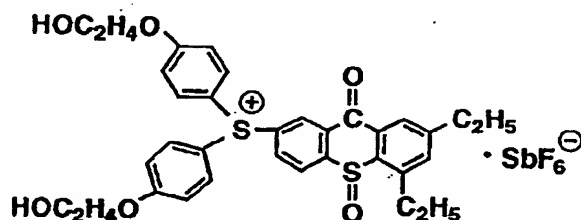
※【0042】のスルホニウム塩を得た。

【0043】実施例4

実施例1で得た化合物40部、水酸化ナトリウム4.0部、エチレングリコール200部を仕込み、室温で24時間反応し、その後、水中に注ぎ込み、析出した黄色の固体をろ過し、乾燥し常温で固体の生成物を得た。生成物の構造式は下記のものであり、元素分析の結果は計算値には一致した。

【0044】

※【化17】



【0045】(応用実施例)

実施例5~8、比較例1

表3に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、三本ロールミルで混練した。これをアルミニウム板の上に7μの厚さにバーコーダーで塗布し、メタルハライドランプ(80W/cm<sup>2</sup>)で8cmの距離から紫外線を200mJ/cm<sup>2</sup>照射し硬化させた。調製された組成物の硬化性、硬化塗膜の光沢について試験した。それらの結果を表3に示す。

【0046】硬化性：硬化塗膜を24時間放置後、メチ★

★ルエチルケトンに染み込ませた脱脂綿で50回、ラビングし、塗膜の外観を観察した。

○・・・塗膜に全く異常なし。

△・・・塗膜の光沢がやや落ちている。

×・・・塗膜が溶解した。

光沢：硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

【0047】

【表3】

表3

(A)成分	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
3,4-エポキシシクロヘキシル メチル-3,4-エポキシシクロ ヘキサンカーボキシレート ビスフェノールAジグリシジル	85	69	85	85	85

15

エーテル

(B)成分

実施例1で得たスルホニウム塩

実施例2で得たスルホニウム塩

実施例3で得たスルホニウム塩

実施例4で得たスルホニウム塩

UVI-6990 \*1

その他

二酸化チタン(ルチル型)

ポリエステル樹脂 \*2

界面活性剤(L-7604) \*3

硬化性

光沢

3

20

3

3

3

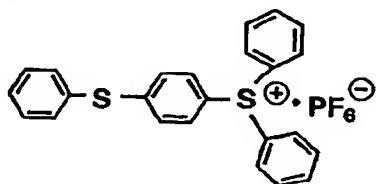
6

98	98	98	98	98
10	6	10	10	10
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
○	○	○	○	×
○	○	○	○	×

【0048】注) \*1 UVI-6990:ユニ  
オンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤。プロ  
ピレンカーボネート50%希釈品。構造式

【0049】

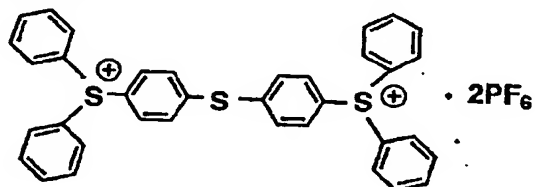
【化18】



【0050】と

【0051】

【化19】



30

【0052】の混合物

\*2 ポリエステル樹脂:東洋紡績社製「バイロン  
220」分子量2000~3000。

\*3 L-7604:日本ユニカー社製、界面活性  
剤。

20 【0053】表3の結果から明らかなように、本発明の  
組成物は、硬化性、光沢等に優れている。

【0054】

【発明の効果】本発明の光重合開始剤を含有したエネ  
ルギー線硬化性組成物は、相容性、保存安定性が良好で、  
特に顔料系においても硬化性、光沢等が優れ、優れた物  
性の硬化物を与える。